

made

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

OCHIAI, Kenichiro
Tokyo Head Office, Kawasaki Steel
Corporation
Hibiya Kokusai Building,
2-3, Uchisaiwaicho 2-chome
Chiyoda-ku
Tokyo 100-0011
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 19 April 2001 (19.04.01)			
Applicant's or agent's file reference 00F00052		II	MPORTANT NOTICE
International application No. PCT/JP00/06939	·	date (day/month/year) 2000 (05.10.00)	Priority date (day/month/year) 08 October 1999 (08.10.99)

Applicant

KAWASAKI STEEL CORPORATION et al

 Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice: KR.US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

CA,CN,EP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 19 April 2001 (19.04.01) under No. WO 01/26895

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Authorized officer

J. Zahra

Telephone No. (41-22) 338.83.38

Facsimile No. (41-22) 740.14,35

PATENT COOPERATION TREATY



From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION OR TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing (day/month/year)

OCHIAI, Kenichiro Tokyo Head Office, Kawasaki Steel Corporation Hibiya Kokusai Building 2-3, Uchisaiwaicho 2-chome Chiyoda-ku Tokyo 100-0011 **JAPON**

07 December 2000 (07.12.00)	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Applicant's or agent's file reference 00F00052	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP00/06939	International filing date (day/month/year) 05 October 2000 (05.10.00)
International publication date (day/month/year)	Priority date (day/month/year)
Not yet published	08 October 1999 (08.10.99)

KAWASAKI STEEL CORPORATION et al

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date

Priority application No.

Country or regional Office or PCT receiving Office

Date of receipt of priority document

08 Octo 1999 (08.10.99)

11/324535

JP

28 Nove 2000 (28.11.00)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland

(41-22) 740.14.35

Authorized officer

Tessadel PAMPLIEGA Top

Telephone No. (41-22) 338.83.38

003712188

Translation



REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

Fo ving Office use only
International Application No.
- Pprication 140.
International Filing Date
Name of receiving Office and "PCT International Application"

according to the Patent Cooperation Treaty.	Name of receiving Office and "PCT International Application"		
	Applicant's or agent's f (if desired) (12 characters	ile reference	
Box No. I TITLE OF INVENTION		0010002	
STEEL SHEET HAVING SURFACE-TREATED ZI	NC-BASED PLATIN	G	
Box No. II APPLICANT			
Name and address: (Family name followed by given name; for a l designation. The address must include postal code and name of cou address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence is indicated below.)	egal entity, full official ury. The country of the of residence if no State	This person is also inventor.	
KAWASAKI STEEL CORPORATION		Telephone No. 81-3-3597-4602	
1-28, Kitahonmachidori 1-chome, Chuo- Hyogo 651-0075 JAPAN	-ku, Kobe-shi,	Facsimile No. 81-3-3597-3445	
State (that is		Teleprinter No.	
State (that is, country) of nationality: JAPAN This person is a self-	State (that is, country)	of residence: JAPAN	
This person is applicant for the purposes of: all designated the United States all designated the United States	Managari 5 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	United States America only the States indicated in the Supplemental Box	
Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHE			
Name and address: (Family name followed by given name; for a les designation. The address must include postal code and name of count address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence is indicated below.) UMINO Shigeru c/o Technical Research Labora Kawasaki Steel Corporation, 1. Kawasaki Steel Corporation, 1. Kawasaki cho. Chuo-ku, Chiba- State (that is, country) of nationality:	tories, -shi, Chiba	This person is: applicant only applicant and inventor inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)	
JAPAN	State (that is, country) of	Fresidence: JAPAN	
This person is applicant all designated all designated States all designated States the United States		United States the States indicated in the Supplemental Box	
Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a			
Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; C		RRESPONDENCE	
he person identified below is hereby/has been appointed to act on been f the applicant(s) before the competent International Authorities as:	[N] "E.	ent common representative	
Name and address: (Family name followed by given name: for a leg designation. The address must include postal code 10596 Patent Attorney OCHIAI Ke s	ral entity, full official and name of country.) 1 i c h i r o	Telephone No. 81–3–3597–4602	
TOKYO HEAD OFFICE, KAWASAKI STEEL Oya Kokusai Bldg., 2-3, Uchisaiwai c	CORPORATION	Facsimile No. 81–3–3597–3445	
oda-ku, Tokyo 100-0011 JAPAN	- 2 2 3 2 3 2 3 2 3 2 3 2 3 2 3 2 3 2 3	Teleprinter No.	
Address for correspondence: Mark this check-box where no a space above is used instead to indicate a special address to which	gent or common represen	tative is/has been appointed and the	

c/o Hib Chi Sheet No.

Continuation of Box No. III FU ER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) ENTOR(S)					
If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request.					
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant 'sState (that is, country) of residence if no State This person is:					
TADA Chiyoko applicant only					
c/o Technical Research Laboratories, Kawasaki Steel Corporation,					
1, Kawasakicho, Chuo-ku, Chiba-shi, inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)					
State (that is, country) of nationality: JAPAN State (that is, country) of residence: JAPAN					
This person is applicant for the purposes of: all designated all designated States except the United States of America only the States indicated in the Supplemental Box					
Name and address: (Family name followed by given name: for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State OGATA Hiroyuki c/o Technical Research Laboratories, Kawasaki Steel Corporation, 1, Kawasaki cho, Chuo-ku, Chiba-shi, Chiba 260-0835 JAPAN This person is: applicant only inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)					
State (that is, country) of nationality: JAPAN State (that is, country) of residence: JAPAN JAPAN					
This person is applicant all designated all designated States except the United States of America only the States indicated in the United States of America only the Supplemental Box					
Name and address: (Family name followed by given name: for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant 'sState (that is, country) of residence if no State This person is: applicant only applicant and inventor inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)					
State (that is, country) of nationality: State (that is, country) of residence:					
This person is applicant all designated all designated States except the United States indicated in the purposes of: all designated States except the United States of America only the States indicated in the Supplemental Box					
Name and address: (Family name followed by given name: for a legal entity, full official lesignation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant 'sState (that is, country) of residence if no State This person is: applicant only applicant and inventor inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)					
state (that is, country) of nationality: State (that is, country) of residence:					
his person is applicant all designated all designated States except the United States the States indicated in the purposes of: all designated States except the United States of America only the Supplemental Box					
Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.					

		3
Sheet	No	J

B	ox No	.V	DESIGNATION ON TATES				
T	ne foll	owi	ing designations are hereby made under Rule 4.9(a)	(mar	k the	an	plicable check-hores; at least one must be and to
			atent	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,		٠,	process check-boxes, in teast one must be marked):
. ł .				_			
							etho, MW Malawi, SD Sudan, SZ Swaziland, UG Uganda, ate of the Harare Protocol and of the PCT
	L) E	LA.	Eurasian Patent: AM Armenia, AZ Azerbaija Moldova, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, of the Eurasian Patent Convention and of the PCT	i, B	Y Bo Turk	ela im	rus, KG Kyrgyzstan, KZ Kazakhstan, MD Republic of enistan, and any other State which is a Contracting State
		P	European Patent: AT Austria, BE Belgium, CH ES Spain, FI Finland, FR France, GB United Kingo NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, and a Convention and of the PCT	iom, iy ot	her	Sta	itzerland and Liechtenstein, DE Germany, DK Denmark, eece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, ate which is a Contracting State of the European Patent
] 0	A					Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any other State PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify
Na	tional	P	atent (if other kind of protection or treatment desire	,	:6.	_	dated Husto
] A	L	Albania	ı, sp:		_	Lithuania
			Armenia				Luxembourg
1 6			Austria				Latvia
1 2		U .	Australia				
lē	-	Z	Azerbaijan	=			Republic of Moldova
ءَ ا			Bosnia and Herzegovina				Madagascar
			Barbados		IV.	IK	The former Yugoslav Republic of Macedonia
	_			_	_		
ΙĒ	ים מו	• ·	Bulgaria	닏	M	IN	Mongolia
ء ا			Belanis				Malawi
_	_				M	X	Mexico
		-	Canada				Norway
			nd LI Switzerland and Liechtenstein				New Zealand
<u> </u>	CI	•	China		PI		Poland
	Ct) (Cuba				Portugal
		. (Czech Republic		_		Romania
	DE	; .C	Germany	$\overline{\Box}$	RI	u	Russian Federation
	DE	c	Denmark	$\overline{\Box}$	SI		Sudan
			Istonia	$\overline{\Box}$	SE		Sweden
	ES		Spain	ŏ	SG		Singapore
	FI		inland		SI		Slovenia
	GB		Jnited Kingdom		SE		Slovakia
$\bar{\Box}$			Georgia	=			
$\overline{\Box}$	GH	ו ה	Ghana		SL		Sierra Leone
ŏ	GN		Bambia		TJ		Tajikistan
=					TN		Turkmenistan
님			Suinea-Bissau		TR		Turkey
	HU		lungary		11		Trinidad and Tobago
	D		ndonesia		UA		Ukraine
	IL		rael		UG	1	Uganda
	IS		cland	Ø	US	1	United States of America
	JP		ipan				• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •
	KE	K	enya		UZ	1	Uzbekistan
	KG	K	yrgyzstan		VN		Viet Nam
	KP		emocratic People's Republic of Korea	$\bar{\Box}$			Yugoslavia
			***************************************	百			Zimbabwe
W	KR		epublic of Korea	_			•
	KZ		omalahan	Chec	:k-b	įχ	es reserved for designating States (for the purposes of
$\overline{\Box}$	LC		int Lucia	u nat issua	nce	u I Of	patent) which have become party to the PCT after this sheet:
ŏ			• • •	_			· .
ă			beria	_			••••••
Ö				ᆜ .			••••••
							•••••
in ad	dittor	to	the designations made above, the applicant also m	akes	und	er l	Rule 4.9(b) all designations which would be permitted
under the PCT except the designation(s) of The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed							
before	the e	ut u Xpir	ration of 15 months from the priority data is to be	. 10 C	onfi	m	ation and that any designation which is not confirmed thdrawn by the applicant at the expiration of that time
limit.	(Confi	rmai	tion of a decignation consists of the filing of a nation most	arue 	u 45	WI ''	minawn by the applicant at the decignation and confirmation
limit. (Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying that designation and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.)							

Sheet No.

Box No. VI PRIORITY C	LAIM	ΠF	urther priority care	indicated in the C
Filing date	limber			indicated in the Supplemental Bo
of earlier application (day/month/year)	of earlier application	national appl	ication: regional appli	
item (1)	Patent Applicati		regional O	fice receiving Office
08.10.1999	No. 11-32453			
item (2)				
item (3)				
The receiving Office is req of the earlier application(s purposes of the present into the where the earlier application is Convention for the Protection of In-) (only if the eartier aperication i	is the receiving Office	with the Office which for by identified above as item	the (s):
	NAL SEARCHING A	террини	on was filed (Rule 4.10(b)(ii)). See Supplemental Box.
Choice of International Search (if two or more International Sear competent to carry out the international the Authority chosen; the two-letter	ing Authority (ISA)	Request to use resul	ts of earlier search; refe	rence to that search (if an earlier international Searching Authority): Country (or regional Office)
ISA / JP			• • • • • • • • • • • • • • • • • • •	y (w /eg.orai oy)ce)
Box No. VIII CHECK LIST:		LING		
This international application co the following number of sheets			companied by the item(s)	marked below:
request :4 s	heets 1. V ice cal	culation sheet		
description (excluding sequence listing part) : 24	i —	te signed power of att	• ,	·
claime	7 shee† 3. copy of general power of attorney; reference number, if any: shee† 4. statement explaining lack of signature			
a hat	Sheet 5. priority document(s) identified in Box No. VI as item(s):			
drawings : 4	sheets 6. Translation of international application into (language):			
sequence listing part of description	of description Separate indications concerning deposited microorganism or other biological material			
8. nucleotide and/or amino acid sequence listing in computer readable form Fotal number of sheets: 34 Sheets 9. other (specify):				
Figure of the drawings which		pecify): anguage of filing of	the	
should accompany the abstract:	i:	nternational application	on: Japanes	ટ
Box No. IX SIGNATURE O	F APPLICANT OR A	GENT		
Next to each signature, indicate the nam	e of the person signing and i	he capacity in which the p	person signs (if such capacity is	not obvious from reading the request).
OCH	HIAI Kenio		. L.	
. Date of actual receipt of the printernational application:	urported	receiving Office use	only ————	2. Drawings:
 Corrected date of actual receiptimely received papers or drawthe purported international appropriate 	lings completing	·		received:
Date of timely receipt of the recorrections under PCT Article	emired			not received:
. International Searching Author (if two or more are competent)	rity ISA / J F	6. Tra	nsmittal of search copy de I search fee is paid.	elayed
For International Bureau use only				
Date of receipt of the record copy by the International Bureau:	,			
rm PCT/RO/101 (last sheet) (Jul	v 1998)			See Notes to the request form

EP · US

PCT



国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条) [PCT18条、PCT規則43、44]

の書類記号 00F00052	及び下記5を参照すること。			
国際出願番号 PCT/JP00/06939	国際出願日 (日.月.年) 05.10.00	優先日 (日.月.年) 08.10.99		
出願人(氏名又は名称) 川崎製鉄株式	弌会社			
国際調査機関が作成したこの国際調金の写しは国際事務局にも送付される	査報告を法施行規則第41条(PCT18 <i>9</i> る。	条)の規定に従い出願人に送付する。		
この国際調査報告は、全部で 2	ページである。			
□ この調査報告に引用された先行	支術文献の写しも添付されている。 			
1. 国際調査報告の基礎 a. 言語は、下記に示す場合を除 □ この国際調査機関に提出さ	くほか、この国際出願がされたものに基っ れた国際出願の翻訳文に基づき国際調査	づき国際調査を行った。 を行った。		
b. この国際出願は、ヌクレオチ □ この国際出願に含まれる書	ド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配 面による配列表	記列表に基づき国際調査を行った。 -		
□ この国際出願と共に提出さ	れたフレキシブルディスクによる配列表			
□ 出願後に、この国際調査機	関に提出された書面による配列表			
□ 出願後に、この国際調査機	関に提出されたフレキシブルディスクに	よる配列表		
□ 出願後に提出した書面によ 書の提出があった。	る配列表が出願時における国際出願の開	示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述		
■ 書面による配列表に記載し 書の提出があった。	た配列とフレキシブルディスクによる配	列表に記録した配列が同一である旨の陳述		
2. 請求の範囲の一部の調査	ができない(第I欄参照)。			
3. 開の単一性が欠如してい	ハる(第Ⅱ欄参照)。			
4. 発明の名称は 🛛 🗓 出	預人が提出したものを承認する。			
□ 次:	こ示すように国際調査機関が作成した。			
_				
5. 要約は 🛛 🗓	預人が提出したものを承認する。			
国		第47条(PCT規則38.2(b))の規定により 国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこ きる。		
6. 要約書とともに公表される図は、第 <u>1</u> 図とする。 x 出		□なし		
二 出	預人は図を示さなかった。			
本「	図は発明の特徴を一層よく表している。			

国際課	查報
―――――――――――――――――――――――――――――――――――――	(国際特許

:分類(IPC))

Int. Cl 7 B32B15/08

調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' B32B15/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1926-1996年

日本国公開実用新案公報

1971-2000年

日本国実用新案登録公報

1996-2000年

日本国登録実用新案公報

1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献					
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連すると	ささは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号		
A	JP, 4-72077, A (川崎製金92 (06.03.92), 全文献	失株式会社), 6. 3月. 19 (ファミリーなし)	1 — 6		
A	JP, 7-124521, A (新日2月, 1995 (16, 05, 95),	▶製鐵株式会社), 16.5全文献(ファミリーなし)	1 – 6		
1					
□ C欄の続き	きにも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する別	紙を参照。		
もの 「E」国際出版 以後にな 「L」優先権 日若して 文献(F 「O」口頭に	のカテゴリー 車のある文献ではなく、一般的技術水準を示す 頂日前の出願または特許であるが、国際出願日 公表されたもの 主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 くは他の特別な理由を確立するために引用する 理由を付す) よる開示、使用、展示等に言及する文献 質日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表 出願と矛盾するものではなく、 の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、 の新規性又は進歩性がないと考 「Y」特に関連のある文献であって、 上の文献との、当業者にとって よって進歩性がないと考えられ 「&」同一パテントファミリー文献	発明の原理又は理論 当該文献のみで発明 えられるもの 当該文献と他の1以 自明である組合せに		
国際調査を完	了した日 25.12.00	国際調査報告の発送日 1 分	.01.01		
		特許庁審査官(権限のある職員) 鴨野研一 F	4 S 7 1 4 8		

電話番号 03-3581-1101 内線 6881

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



(43) 国際公開日 2001 年4 月19 日 (19.04.2001)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 01/26895 A1

(51) 国際特許分類7:

B32B 15/08

(21) 国際出願番号:

PCT/JP00/06939

(22) 国際出願日:

2000年10月5日(05.10.2000)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願平11/324535 1999年10月8日 (08.10.1999)

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 川崎 製鉄株式会社 (KAWASAKI STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒651-0075 兵庫県神戸市中央区北本町通! 丁 目1番28号 Hyogo (JP). (72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 海野茂 (UMINO, Shigeru) [JP/JP]. 多田千代子 (TADA, Chiyoko) [JP/JP]. 尾形浩行 (OGATA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒260-0835 千葉県千葉市中央区川崎町1番地川崎製鉄株式会社 技術研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 弁理士 落合憲一郎(OCHIAI, Kenichiro); 〒 100-0011 東京都千代田区内幸町2丁目2番3号 日比谷 国際ビル 川崎製鉄株式会社 東京本社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

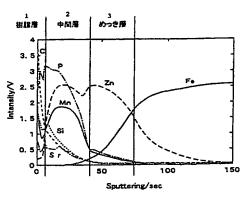
添付公開書類:

— 国際調査報告書

/続葉有/

(54) Title: SURFACE TREATED ZINC-BASED METAL PLATED STEEL SHEET

(54) 発明の名称: 表面処理亜鉛系めっき鋼板



(57) Abstract: A surface treated zinc-based metal plated steel sheet which has an electrically conductive intermediate layer free of chromium on a zinc-based metal plating layer and an organic resin layer on the intermediate layer. The steel sheet not only is a so-called chromium-free surface treated steel sheet, but also is significantly excellent in both conductivity and corrosion resistance. Accordingly, the steel sheet is almost free from the danger of water contamination and can be used in a variety of applications in place of conventional chromate-treated steel sheet.

(57) 要約:

1...RESIN LAYER
2...INTERMEDIATE LAYER
3...PLATING LAYER

本願では、亜鉛系めっき層の表面に、クロムを含まない導電性の中間層を有し、該中間層の上に有機樹脂層を有する表面処理亜鉛系めっき鋼板を提供する。 この鋼板は、いわゆるクロムフリーの表面処理鋼板でありながら、従来に無いほどの優れた導電性と耐食性を兼備しているので、水質汚染の危険性も少なく従来のクロメート処理鋼板に代替して広い用途に使用可能なものである。



01/26895 A1



Int	SIFICATION OF SUBJECT MATTER C1 ⁷ B32B15/08				
	o International Patent Classification (IPC) or to both nat	ional classification and IPC			
	S SEARCHED				
Int	Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ B32B15/08				
Jita Koka	Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000				
Electronic o	lata base consulted during the international search (name	of data base and, where practicable, sea	rch terms used)		
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where app	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	JP, 4-72077, A (Kawasaki Steel 06 March, 1992 (06.03.92), Full text (Family: none)		1-6		
A	JP, 7-124521, A (Nippon Steel Corporation), 1-6 16 May, 1995 (16.05.95), Full text (Family: none)				
ı —	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.			
date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family			
25	e actual completion of the international search December, 2000 (25.12.00)	Date of mailing of the international sear 16 January, 2001 (1			
	mailing address of the ISA/ canese Patent Office	Authorized officer			
Facsimile		Telephone No.			

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/06939

A.	A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))									
	Int. (C1' B32B15/08								
В.	調査を行	った分野								
調金	を行った最	小限資料(国際特許分類(IPC))								
	Int.	C1' B32B15/08								
最/	小限資料以外	の資料で調査を行った分野に含まれるもの								
		用新案公報 1926-1996年 関実用新案公報 1971-2000年								
		開実用新案公報 1971-2000年 用新案登録公報 1996-2000年								
		最実用新案公報 1994-2000年								
国	祭調査で使用	した電子データベース(データベースの名称、	調査に使用した用語)							
	WPI									
읅	関連する 用文献の	らと認められる文献		関連する						
2	請求の範囲の番号									
Į										
	Α	JP, 4-72077, A (川崎製姜	株式会社), 6. 3月. 19	1-6						
		92 (06.03.92),全文献	(ファミリーなし)							
	Α	JP, 7-124521, A (新日本 月. 1995 (16. 05. 95),	「製鐵株式会社), 16. 5 全文献(ファミリーなし)	1 – 6						
1										
F	1		── パテントファミリーに関する別	紙た参照						
	」 C欄の続: 	きにも文献が列挙されている。		194 & 1840						
'	A」特に関 もの	のカテゴリー 車のある文献ではなく、一般的技術水準を示す	の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表 出願と矛盾するものではなく、	された文献であって 発明の原理又は理論						
		願日前の出願または特許であるが、国際出願日	の理解のために引用するもの「X」特に関連のある文献であって、	当該文献のみで発明						
	「L」優先権	公表されたもの 主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行	の新規性又は進歩性がないと考	えられるもの						
	. 日若し	くは他の特別な理由を確立するために引用する。	「Y」特に関連のある文献であって、	当該文献と他の1以						
	文献 (理由を付す) 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 よって進歩性がないと考えられるもの									
	「P」国際出	願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	「&」同一パテントファミリー文献							
13		了した日 25.12.00	国際調査報告の発送日 16	.01.01						
9		の名称及びあて先	特許庁審査官(権限のある職員)	4S 7148						
	日本	国特許庁(ISA/JP) 郵便番号100-8915	鸭野研一	j						
	東京	都千代田区霞が関三丁目 4番 3 号	電話番号 03-3581-1101	内線 6881						

(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



(43) 国際公開日 2001年4月19日 (19.04.2001)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 01/26895 A1

(51) 国際特許分類7:

B32B 15/08

(72) 発明者; および

(21) 国際出願番号:

PCT/JP00/06939

(22) 国際出願日:

2000年10月5日(05.10.2000)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

JP 1999年10月8日(08.10.1999) 特願平11/324535

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 川崎 製鉄株式会社 (KAWASAKI STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒651-0075 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁 目1番28号 Hyogo (JP).

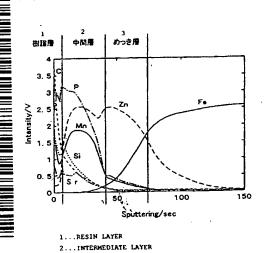
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 海野 茂 (UMINO, Shigeru) [JP/JP]. 多田千代子 (TADA, Chiyoko) [JP/JP]. 尾形浩行 (OGATA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒260-0835 千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製 鉄株式会社 技術研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 弁理士 落合憲一郎(OCHIAI, Kenichiro); 〒 100-0011 東京都千代田区内幸町2丁目2番3号 日比谷 国際ビル 川崎製鉄株式会社 東京本社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CA, CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:

国際調査報告書

/続葉有/

- (54) Title: SURFACE TREATED ZINC-BASED METAL PLATED STEEL SHEET
- (54) 発明の名称:表面処理亜鉛系めっき鋼板



3...PLATING LAYER

(57) Abstract: A surface treated zinc-based metal plated steel sheet which has an electrically conductive intermediate layer free of chromium on a zincbased metal plating layer and an organic resin layer on the intermediate layer. The steel sheet not only is a so-called chromium-free surface treated steel sheet, but also is significantly excellent in both conductivity and corrosion resistance. Accordingly, the steel sheet is almost free from the danger of water contamination and can be used in a variety of applications in place of conventional chromate-treated steel sheet.

(57) 要約:

本願では、亜鉛系めっき層の表面に、クロムを含まない導電性の中間層を有 し、該中間層の上に有機樹脂層を有する表面処理亜鉛系めっき鋼板を提供する。 この剱板は、いわゆるクロムフリーの表面処理鋼板でありながら、従来に無いほ どの優れた導電性と耐食性を兼備しているので、水質汚染の危険性も少なく従来

のクロメート処理鋼板に代替して広い用途に使用可能なものである。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

表面処理亜鉛系めっき鋼板

技術分野

本発明は、表面処理亜鉛系めっき鋼板に関し、より詳しくは表面処理層にクロムを含有すること無く、優れた導電性と耐食性を兼備した表面処理亜鉛系めっき 鋼板に関する。

背景技術

従来より、亜鉛めっき鋼板、亜鉛ーアルミめっき鋼板などの亜鉛系めっき鋼板は家電、自動車、建築の分野で広く使用されている。これらの鋼板は、鋼板の耐食性向上のために、めっきの上にクロメート被覆処理を施して、もしくはクロメート被覆処理を施した上にさらに有機皮膜を施して使用されている。有機皮膜を施す場合、このクロメート皮膜は有機皮膜との密着性を向上させるという役割も果たす。

しかし、クロメート皮膜は耐食性や塗装密着性に優れているものの、6価クロムを含有するので、クロメート被覆工程において水質汚染防止法に規定される特別な排水処理を行う必要があり、コストアップになる欠点を有していた。

そこで、鋼板、特に亜鉛系めっき鋼板の白錆の発生を防止するために、クロムを用いない表面処理技術が求められた。例えば、下記のように数多く提案されている。

①特開平5-195244号公報には、(a) 少なくとも4個のフッ素原子と、チタン、ジルコニウムなどの少なくとも1 個の元素とからなる陰イオン成分 (例えば、(TiF_6) で示されるフルオロチタン酸)、(b) コバルト、マグネシウムなどの陽イオン成分、(c) PH調節のための遊離酸および(d) 有

機樹脂を含有するクロムフリー組成物からなる金属の表面処理方法が提案 されている。しかし、この方法で得られる表面処理金属板は、その上層に慣 用の下塗りおよび上塗り保護用組成物を塗布した場合に耐食性を発揮する ことが明示されているのみで、皮膜単体では耐食性は十分とは言えない。

- ②特開平9-241856号公報には、(a) 水酸基含有共重合体、(b) リン、および(c) 銅、コバルトなどの金属のりん酸塩を含有するクロムフリー組成物からなる金属の表面処理方法が提案されている。しかし、この方法で得られる表面処理金属板は、優れた加工後の裸耐食性、塗料密着性を示すものの、多種りん酸金属塩と樹脂との架橋により緻密な皮膜を形成させるため、導電性の確保が困難である。
- ③特開平11-50010号公報には、(a) ポリヒドロキシエーテルセグメントと不飽和単量体の共重合体セグメントを有する樹脂、(b) りん酸および(c) カルシウム、コバルトなどの金属のりん酸塩を含有するクロムフリー組成物からなる金属の表面処理剤が提案されている。しかし、この表面処理剤を用いて得られる表面処理金属板は、優れた裸耐食性を示すものの、各種りん酸金属塩と樹脂との架橋により緻密な皮膜を形成させるため、導電性の確保が困難である。
- ④特開平11-1069450号公報には、(a) マンガン、コバルトなどの多価金属イオン、(b) フルオロ酸、りん酸などの酸、(c) シランカップリング剤および (d) 重合単位2~50の水溶性重合体を水性媒体に溶解した水溶性表面処理剤が提案されている。しかし、この表面処理剤を用いて得られる表面処理金属材料は、耐食性を保つために、処理液中の酸成分による金属表面のエッチング作用を利用して難溶性の樹脂皮膜を形成させている。この皮膜自体は、樹脂成分が主であるため、導電性の確保が困難である。
- ⑤特開平11-29724号公報には、(a) チオカルボニル基含有化合物、(b) りん酸イオンおよび(c) 水分散性シリカを含有する水性防錆コーティング剤を亜鉛被覆鋼にコーティングする方法が提案されている。しかし、前記⑤の

方法におけるチオカルボニル基含有化合物のような硫化物は、そもそも亜鉛などの金属表面に吸着しやすく、さらに、りん酸イオンと共存すると、チオカルボニル基含有化合物のチオール基イオンが、コーティング時に活性な亜鉛表面のサイトに吸着されて防錆効果を発揮する。この表面処理方法で得られた亜鉛被覆鋼または無被覆鋼は、表面を=N-C(=S)ー基や-O-C(=S)ー基を有する層により被覆されると高耐食性を有するが、導電性がない。また導電性を確保するために、皮膜の膜厚を薄くするとチオカルボニル基含有化合物で被覆されていない部分が出現し、発錆の原因になる。すなわち、この方法でも耐食性と導電性を両立させることができない。

また、前記①~④の方法において、金属板に十分な付着量の表面処理剤(被覆剤、コーティング剤)を被覆した場合、すなわち、十分な膜厚の皮膜を施した場合には、まずまずの耐食性が得られるが、例えば、金属板の凸部などの一部が露出するような皮膜が施されていたり、膜厚が薄過ぎる場合には、耐食性が極めて不十分であった。つまり、金属板に対する表面処理剤の被覆率が100%の場合にのみ、耐食性があるが、被覆率が100%未満の場合には耐食性が不十分であった。これら表面処理剤のうち、特に②~④は、金属塩と樹脂との架橋による緻密な樹脂皮膜の形状で耐食性を確保しているので、これを全面的に厚く被覆すると、導電性が低下する。導電性を上げようと皮膜の膜厚を薄くすると、耐食性が劣化するという問題があった。

さらに、前記①~⑤の従来技術は、いずれも金属表面と表面処理剤が形成する 皮膜とを界面で強固に付着させる発想に基づく技術である。微視的に捕らえれば、 金属表面と表面処理剤とは完全には密着し得ないので、密着性向上には限界があった。したがって、このような従来の技術においては、耐食性向上には、密着性 ではなく、表面処理剤による皮膜の緻密性向上が重要であった。しかし、これは 導電性の向上とは相容れない方向であった。

特に最近、パソコン、複写機などの事務機、エアコンなどの家電製品において は、クロムを含有せず、耐食性を有し、さらに表面電気抵抗の小さい表面処理鋼 板が求められている。表面電気抵抗が小さい鋼板、すなわち導電性が良好な鋼板は、電磁波によるノイズの漏洩を防止する効果があるためである。しかし、従来のクロムを用いない技術の数多くの提案の中で、導電性と耐食性が共に満足できる表面処理亜鉛系めっき鋼板を開示するものはない。

本発明はかかる事情に鑑みてなされたもので、表面処理剤の被覆工程および得られた表面処理亜鉛系めっき鋼板の使用に際して、特別な排水処理が不要で、かつ従来の欠点を改良した表面処理亜鉛系めっき鋼板を提供する。特に、優れた耐食性と導電性を兼備した表面処理皮膜を有する亜鉛系めっき鋼板を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者は、前記目的を達成するため、鋭意検討した。その結果、亜鉛系めっき鋼板の表面に、クロメートを被覆することなく、優れた導電性と耐食性を兼備 した表面処理皮膜を形成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、亜鉛系めっき層の表面に、クロムを含まない導電性の中間層を有し、該中間層の上に有機樹脂層を有する表面処理亜鉛系めっき鋼板である。

なお、本願の表面処理亜鉛系めっき鋼板は、該中間層が、Cu、Co、Fe、Mn、Sn、V、Mg、Ba、Al、Ca、Sr、Zr、Nb、Y、Znの各酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有するのが好ましい。この場合、該酸塩を構成する酸は、りん酸、酢酸、硝酸およびふっ酸から選ばれる少なくとも1種であるのがより好ましい。

また、前記のいずれの中間層も、その膜厚が100nm以上であることが好ましい。

さらに、前記のいずれの表面処理亜鉛系めっき鋼板は、該有機樹脂層が、Cu、Co、Fe、Mn、Sn、V、Mg、Ba、Al、Ca、Sr、Zr、Nb、Y、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有することが好ましい。

また、前記のいずれの表面処理亜鉛系めっき鋼板は、該有機樹脂層の該中 間層に対する被覆率が、10~80%であることが好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の表面処理亜鉛系めっき鋼板のGDSによる各層成分の分布例を示すグラフである。

図2は、本発明の表面処理亜鉛系めっき鋼板の白金ーパラジウム蒸着処理後の SEM写真 (倍率400倍) の 1 例である。

図3は、有機樹脂層の被覆率と導電性の関係を示すグラフである。

図4は、有機樹脂層の被覆率と耐食性の関係を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の表面処理亜鉛系めっき鋼板について、詳細に説明する。 本発明では亜鉛系めっき鋼板を用いる。

本願で言う「亜鉛系めっき」とは、亜鉛を含むめっきを総じて称し、純亜鉛めっきはもとより、亜鉛を含む合金めっき、亜鉛を含む複合分散めっきのいずれも含む。このような亜鉛系めっきをさらに具体的に例示すれば、純Znめっき、Zn-Ni合金めっき、Zn-Fe合金めっき、Zn-Cr合金めっき、Zn-Cco合金めっき、Zn-Al合金めっきなどの二元系Zn合金めっき、Zn-Ni-Cr合金めっき、Zn-Co-Cr合金めっきなどの三元系Zn合金めっき、Zn-X0。またZn-X1。これらの一〇X2。これらの亜鉛系めっきなどの亜鉛系複合分散めっきを挙げることができる。これらの亜鉛系めっきを施した鋼板は、電気めっき法や、溶融めっき法などを適宜用いることにより得られる。

本発明の表面処理亜鉛系めっき鋼板は、亜鉛系めっき鋼板の表面にクロムを含まない導電性の中間層と、有機樹脂層が形成されている。該中間層は、亜鉛系めっき鋼板と有機樹脂層との中間に位置する層であり、耐食性と導電性を有することが特徴である。本発明において、「導電性を有する」とは、4探針式表面抵抗

計、たとえば三菱化学(株)製の"ロレスタAP"、を用いて測定した表面抵抗が $0.1m\Omega$ 以下である場合を云う。

中間層の存在は、本発明の表面処理亜鉛系めっき鋼板の厚さ方向の断面の組成分布を例示する図1により証明される。図1において、スパッター時間が0秒の時が、最表面を指す。中間層とは、主に金属塩からなる、0.1mの以下の表面抵抗を有する層であり、0.1mのを超えない程度に樹脂を含んでいてもよい。図1の中間層には、亜鉛系めっき層を示す2nと一部重なって、Mn、Sr、Pの分布が認められる。またわずかに、有機樹脂に起因するCの分布が認められる。さらに中間層と最表面の間にCの分布が認められ、これが有機樹脂層に相当する。このように、本願発明では、中間層における金属塩の濃度が、下層の亜鉛めっき層に近いほど高くなり、上層の有機樹脂層に近づくほど低くなる方が好ましい。言い換えれば、本願発明の中間層では、金属塩と有機樹脂が相互に逆方向の濃度勾配をもって混合されており、かつ金属塩濃度は有機樹脂層に向かって徐々に低下し、有機樹脂濃度は亜鉛系めっき層に向かって徐々に低下する構造であることが好ましい。

なお、この測定は理学(株)製RF-GDS3860にて(アノード径4mm Φ 、20W、Arガス流量300cc/minの条件)行った。このチャートから鉄換算のスパッター速度を基に、中間層厚を求めることができる。

中間層は、亜鉛系めっき層の表面に、クロム塩以外の導電性を有する金属塩と有機樹脂を含有する表面処理剤を、塗布、浸漬、あるいはスプレーなどの手段により接触させると、該金属塩がめっき層中の金属と反応し、強固な結合を形成して、亜鉛系めっき層の上に薄層として形成される。すなわち、表面処理剤に含有される有機樹脂成分に優先して、導電性を有する金属塩の解離イオンがめっき層中の金属イオンとイオン結合して、強固な密着状態を形成しているものと推察される。

中間層の膜厚は接触条件や金属塩の種類などによって変化するが、100nm 以上であるのが好ましい。より好ましくは100~500nm、さらに好ましく

は100~200nmである。100nm以上であると亜鉛めっき層との結合がより十分となり、耐食性も十分に得られる。中間層の金属塩は多いほど耐食性と 導電性に有利になるが、500nmを超えると、曲げ加工などにより中間層中で 剥離が生じ、密着性が劣化することもあるので500nmを好適な上限とした。

図2は、本発明の表面処理亜鉛系めっき鋼板の最表面の走査型電子顕微鏡(SEM)による写真(倍率400倍)である。一部に中間層のみが形成され、有機樹脂層が被覆されていない部分が有ることが判る。本発明においては、この非被覆部分の存在が重要である。なお図2の写真は、撮影範囲が約220μm×150μmの写真を視野内から無作為に10箇所撮影したものの1箇所を例示したものである。また有機樹脂層の被覆率は、この写真の被覆部分の面積と非被覆部分の面積の割合から算出したものである。

本願の導電性中間層を構成する好適なものとして導電性金属塩が挙げられる。これを例示すると、Cu、Co、Fe、Mn、Sn、V、Mg、Ba、Al、Ca、Sr、Zr、Nb、YおよびZnからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属のりん酸、硝酸、炭酸、硫酸などの無機酸塩、酢酸などの有機酸塩が挙げられる。これらの酸塩のうちりん酸塩であることが好ましい。また、金属のうち好ましいのは、Al、MnおよびMgからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属のりん酸、硝酸、炭酸、硫酸、酢酸の塩である。特に好ましいのはAl、MnおよびMgの3種の金属の無機酸塩を併用した場合である。さらに亜鉛の無機酸塩を併用するのがより好ましい。

本発明の有機樹脂層は、前記中間層を覆う皮膜である。

有機樹脂層は、亜鉛めっき層の上に、クロム塩以外の導電性を有する金属塩と 有機樹脂を含有する表面処理剤を、塗布、浸漬、あるいはスプレーなどの手段に より接触させることにより形成されることは上述した。しかし、この方法以外に、 亜鉛めっき層の上にまず中間層を形成させ、この中間層の上に、有機樹脂を含有 する表面処理剤を塗布、浸漬、スプレーなどの手段により接触させることによっ ても形成することができる。

表面処理剤中の全金属塩は、表面処理剤の固形分の5~60重量%が好ましい。 また複数の金属塩を使用する場合、各金属塩は1~50重量%の割合で表面処理 剤中に含有させるのが好ましい。1重量%以上であれば耐食性が十分であり、6 0重量%を超えると不経済である。

表面処理剤中の金属塩は、Cu、Co、Fe、Mn、Sn、V、Mg、Ba、Al、Ca、Sr、Zr、Nb、YおよびZnからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属のりん酸、硝酸、炭酸、硫酸などの無機酸塩、酢酸などの有機酸塩が好適である。しかし、これらの金属の水酸化物を原料とし、処理剤中で当量以上の上述の酸と反応させて酸塩とすることもできる。

有機樹脂層の厚さは $0.1\sim2\,\mu\,\mathrm{m}$ であるのが好ましく、 $0.3\sim0.5\,\mu\,\mathrm{m}$ であるのが特に好ましい。厚さが $2\,\mu\,\mathrm{m}$ を超えると、耐食性の向上効果はあるものの、コストアップとなる。一方、厚さが $0.1\,\mu\,\mathrm{m}$ 以上であれば、耐食性の向上効果が十分である。

本願発明では、有機樹脂層は、亜鉛系めっき層上に形成された中間層を全面的に、すなわち100%被覆するよりも、中間層が最表面に露出するように被覆することが好ましい。これにより、耐食性を損なうこと無く、より優れた導電性を得ることができる。図3は有機樹脂層の被覆率と導電性の関係を示し、図4は有機樹脂層の被覆率と耐食性(塩水噴霧試験:SST,120hr)の関係を示す。より好ましい被覆率は10~80%であり、特に好ましい被覆率は25~70%である。

有機樹脂層は次に示す重合体や共重合体、あるいはこの両者を含有するのが好ましい。これらを例示すれば、カルボキシル基含有単量体の重合体、カルボキシル基含有単量体とその他の重合性単量体、例えば水酸基含有単量体や、水酸基含有単量体とりん酸基含有単量体との共重合体が挙げられる。

共重合体成分の組成は特に限定されないが、水酸基含有単量体とカルボキシル 基含有単量体との共重合体の場合には単量体、水酸基含有単量体が0.5~95. 5重量%であり、カルボキシル基含有単量体が0.5~95.5重量%であるの が好ましい。さらにりん酸基含有を含む共重合体の場合には、水酸基含有単量体が 0.5~95.4 重量%であり、カルボキシル基含有単量体が 0.5~95.4 重量%であり、りん酸基含有単量体が 0.1~5 重量%であるのが好ましい。

水酸基含有単量体が 0.5 重量%以上であれば、有機樹脂層と下地層との密着に寄与する官能基が充足されるため、耐食性が劣化する恐れがない。一方水酸基含有単量体が 95.5 重量%以下であれば、表面処理剤がより安定であるので好ましい。カルボキシル基含有単量体が 0.5 重量%以上であれば、有機樹脂層が緻密になるため耐食性が向上する傾向がある。一方、カルボキシル基含有単量体が 95.5 重量%以下である方が、カルボキシル基同士の会合により有効に作用する官能基の量が減少しないので好ましい。

りん酸基含有単量体の含有量が5重量%以下であると、表面処理剤として安定である。0.1重量%以上であると、有機樹脂層の緻密性が増加すため、耐食性が向上する。

また共重合体の重量平均分子量は特に限定されないが、1万〜数万程度である のが好ましい。

本願に好ましい水酸基含有単量体としては、(メタ) アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸3ーヒドロキシブチル、アクリル酸2, 2ービス(ヒドロキシメチル) エチル、(メタ) アクリル酸2, 3ージヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸3ークロルー2ーヒドロキシプロピルなどの(メタ) アクリル酸ヒドロキシエステル類、アリルアルコール類、Nーメチロールアクリルアミド、Nーブトキシメチロール(メタ) アクリルアミドなどの水酸基含有アクリルアミド類のような還元性水酸基を有する単量体をあげることができる。より好ましいのは、アクリル酸2ーヒドロキシエチル、メタアクリル酸2ーヒドロキシエチル、メタアクリル酸2ーヒドロキシエチルである。

また、好ましいカルボキシル基含有単量体としては、エチレン性不飽和カルボン酸とその誘導体を挙げることができる。エチレン性不飽和カルボン酸は、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸、イタコン酸、

マレイン酸、フマル酸などのジカルボン酸である。誘導体としてはアルカリ金属 塩、アンモニウム塩、有機アミン塩などが代表的である。好ましいのはアクリル 酸、メタクリル酸を具体的に例示できる。

なお、水酸基含有単量体とカルボキシル基含有単量体から得られる水溶性共重合体、水酸基含有単量体とカルボキシル基含有単量体から得られる共重合体はそれぞれ、本発明が期待する有機樹脂層の特性を維持する範囲内でれば、他の重合性単量体をさらに共重合しても良い。好適な単量体としては、例えばスチレン、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸メチルなどのメタクリル酸エステルをあげることができる。

本発明の有機樹脂層に含有される好ましい共重合体としては、アクリル酸重合体、マレイン酸重合体、イタコン酸重合体、アクリル酸ーマレイン酸共重合体、アクリル酸ーイタコン酸共重合体、メタクリル酸ーマレイン酸共重合体などが具体的に例示される。

本発明において、中間層と亜鉛系めっき層との密着性をさらに向上させ、剥離を防止し、耐食性を向上さるために、表面処理剤にさらにりん酸、フッ化水素酸、過酸化水素からなる群より選ばれる少なくとも1種の酸を含有させることが好ましい。これらの酸は、亜鉛系めっき層の表面をエッチングし、中間層の密着性を向上させる効果がある。公知の亜鉛系めっき鋼板の表面処理剤や塗料に添加される量と同程度使用すれば、本発明においても十分な効果を発揮することができる。

本発明で用いられるりん酸の原料としては、表面処理剤中でりん酸となるものであれば如何なるものでもよく、りん酸の他に、例えば、ポリりん酸、次亜りん酸、トリポリりん酸、ヘキサメタりん酸、第一りん酸、第二りん酸、第三りん酸、ポリメタりん酸、重りん酸などのりん酸系化合物をあげることができる。

本発明において、中間層と有機樹脂層さらにめっき層との相互の密着性を上げるため、表面処理剤にさらにシランカップリング剤、チタンカップリング剤、ジルコニウムカップリング剤からなる群より選ばれる少なくとも1種のカップリ

ング剤を含有させることが好ましい。

シランカップリング剤としては、例えばγーアミノプロピルトリエトキシシラン、γーアミノプロピルトリメトキシシラン、Nーβーアミノエチルーγーアミノプロピルメリストキシシラン、Nーβーアミノエチルーγーアミノプロピルメチルジメトキシシラン、γーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γーグリシドキシプロピルトリストキシシラン、γーグリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、βー3,4ーエポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、γーメルカプトプロピルトリメトキシシラン、γーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリス(2ーメトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2ーメトキシーン、ビニルトリストキシラン、ビニルトリアセトキシシラン、Nー[2ー(ビニルベンジルアミノ)エチル]ー3ーアミノプロピルトリメトキシシラン、γーメタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどをあげることができる。

チタンカップリング剤としては、例えばジーイソプロポキシビス (アセチルアセトナトチタン、ジヒドロキシビス (ラクタト) チタン、ジイソプロポキシービスー (2, 4ーペンタジオネート) チタニウム、イソプロピルトリ (ジオクチルホスフェート) チタネートなどをあげることができる。

ジルコニウムカップリング剤としては、例えばアセチルアセトンジルコニウム ブチレート、ジルコニウムラクテート、ジルコニウムアセテートなどをあげるこ とができる。

上記のカップリング剤は、従来公知の亜鉛系めっき鋼板の表面処理剤や塗料に 添加されている量と同程度使用すれば十分な効果を発揮することができる。

本発明の表面処理亜鉛系めっき鋼板の製造にあたっては、表面処理剤にさらに 金属酸化物を含有させることが好ましい。これは、需要家で施される上塗り塗装 と本発明の表面処理亜鉛系めっき鋼板との密着性を上げるためと、さらには該中 間層と該有機樹脂層の緻密性を上げるためである。このような金属酸化物として

は、シリカ(SiO_2)、MgO、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 SnO_2 , Sb_2O_3 , Fe_2O_3 および Fe_3O_4 からなる群より選ばれる少なくとも1種を例示できる。特に好ましいのはシリカである。シリカとしてはコロイダルシリカ、気相シリカなどが好適である。シリカの粒径は問わないが、微粒子であるほど、表面処理剤成分との混合が緻密になるので、好ましい。シリカはシランカップリング剤と併用すると相乗効果が得られるのでより好ましい。

上記の金属酸化物もまた、従来公知の亜鉛系めっき鋼板の表面処理剤や塗料に 添加されている量と同程度使用すれば十分な効果を発揮することができる。

また、本発明において、その他の性能を付与するため、表面処理剤にワックス やその他の表面処理剤に通常使用される各種添加剤を含有させてもよい。

本発明の表面処理亜鉛系めっき鋼板を製造する方法としては、亜鉛系めっき鋼板の表面に、前記した中間層形成成分および/または前記した有機樹脂層形成成分を有機溶媒、無機溶媒または水性媒体に溶解または分散させた表面処理剤を接触させ、押圧し、乾燥して、各層を形成および硬化させる方法が一般的である。表面処理剤を鋼板に接触させるには、ロールコート、スプレー塗装、刷毛塗り、浸漬塗装、カーテンフローなどの塗布方法を用いることが出来る。また、塗布量あるいは付着量は前記した中間層と有機樹脂層の膜厚の範囲内となるように調整するが、全体の皮膜の膜厚は0.5~2.5μmであるのが好ましい。

実施例

以下、実施例に基づいて本発明を詳しく説明する。

[発明例1~26、31~57および62~72、比較例1~7]

下記の各種有機樹脂A \sim O、各種添加剤L \sim R、金属塩(A1、Mg、Mn、Co、Znのりん酸塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩など)、シリカA \sim C、シランカップリング剤A \sim C、その他の成分を表 $1\sim$ 表3-2に記載した割合で水に配合した表面処理剤を、下記亜鉛系めっき鋼板A \sim Fにロールコート塗装した。その後、20秒で鋼板温度が150Cとなるように加熱して、中間層と有機

樹脂層の合計膜厚が 0.5~2.1 μ m の皮膜を形成させ、試験片を作製した。 なお、表面処理剤の組成は、有機樹脂/金属塩/シリカ/シランカップリング剤 / その他の成分、の順に重量比で示した。2種以上の金属塩を併用する場合は、 各金属塩を等重量ずつ使用する。

[発明例27~30および58~61]

発明例1~26、31~57および62~72と同様の方法で、下記亜鉛系めっき鋼板Aに、中間層と有機樹脂層を形成した後、さらに有機樹脂H~Kを含有し、水または有機溶剤を溶媒とする表面処理剤をロールコートで塗装した。その後、20秒で鋼板温度が150℃となるように加熱して、上層の有機樹脂層の膜厚が0.5 μ mの皮膜を形成させ、試験片を作製した。

・亜鉛系めっき鋼板A~F

板A:電気亜鉛めっき鋼板(板厚: 1.0 mm、Zn: 20 g/m²)

板B:電気亜鉛ーニッケルめっき鋼板(板厚:1.0mm、Zn-Ni:20

g / m ^{*}、N i :1 2 重量%)

板C:溶融亜鉛めっき鋼板(板厚:1.0mm、Zn:60g/m²)

板D:合金化溶融亜鉛めっき鋼板(板厚:1.0mm、Zn:60g/m²、

Fe:10重量%)

板E:亜鉛5%アルミニウム鋼板("ガルファン"、板厚:1.0mm、60g

/m²、Al:5重量%)

板F: 亜鉛55%アルミニウム鋼板 ("ガルバリウム"、板厚: 1.0 mm、6 2 0g/m、Al:55重量%)

・有機樹脂A~O

樹脂A~H、L、MおよびOの数値は共重合体の重合単位の重量比率である。

樹脂A:AA/マレイン酸=90/10(分子量2万)

樹脂B: AA/イタコン酸=70/30(分子量1.5万)

樹脂C:メタクリル酸/マレイン酸=80/20(分子量2.5万)

樹脂D:メタクリル酸/イタコン酸=60/40 (分子量2.5万)

樹脂E:スチレン/BMA/AA/2HEA/BA =40/10/25/2

0/2 (分子量:3万)

樹脂F:スチレン/BMA/AA/2HEA/2HBA = 25/25/25/25/20/2 (分子量:3万)

樹脂G:スチレン/BMA/AA/2HEA/BA/2HBA = 25/25 /20/20/2/2 (分子量:3万)

樹脂H:エチレン/AA=95/5 (分子量:1.5万)

樹脂 I:ポリビニルブチラールシリケート(分子量:1.5万)

樹脂 J:エポキシ変性ウレタン樹脂 (分子量: 2. 5万)

樹脂K:ウレタン樹脂(エマルジョン)

樹脂L:アクリル酸 1-ヒドロキシブチル/MMA/BA/スチレン/アクリル酸メチル/有機りんモノマー = 35/20/30/40/5/1

樹脂M: ビスフェノールA型エポキシ樹脂と不飽和単量体混合物(スチレン/ 2HEA/メタクリル酸/アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸/フマル酸ジブチル/アゾビスイソブチロニトリル/αーメチルスチレンダイマー = 10/6/8/2/4/2/2)を重合させた樹脂(ポリスチレン換算平均分子量:10000、ヒドロキシル基:0.20当量/100g、カルボキシル基:0.34当量/100g、スルホン酸基:0.03当量/100g)

樹脂N:ジメチルアミノメチルーヒドロキシスチレンの重合体

樹脂O:ポリエチレン樹脂/チオ尿素 = 95/5

なお、前記有機樹脂において、AAはアクリル酸、BMAはメタクリル酸ブチル、2HEAはアクリル酸2ーヒドロキシエチル、BAはアクリル酸ブチル、2HBAはアクリル酸2ーヒドロキシブチル、MMAはメタクリル酸メチル、である。

・添加剤

添加剤L:チオ尿素

WO 01/26895

添加剤M:1,3-ジエチル-2-チオ尿素

添加剤N:2,2'ージトリルチオ尿素

添加剤〇:1,3-ジフェニルー2-チオ尿素

添加剤P:チオアセトアミド

添加剤Q:チオアセトアルデヒド

添加剤R:チオ安息香酸

・シリカ

シリカA:コロイダルシリカ ("スノーテックスO" 日産化学 (株) 製)

シリカB:コロイダルシリカ ("スノーテックスOL" 日産化学 (株) 製)

シリカC:気相シリカ ("Aerosil 130" 日本アエロジル (株) 製)

シランカップリング剤

シランA: yーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン ("KBM403"

信越化学工業 (株) 製)

シランB: "KBM402" (信越化学工業 (株) 製)

シランC: "KBM603" (信越化学工業 (株) 製)

金属塩の種類

P:りん酸塩

A:酢酸塩

N:硝酸塩

S:硫酸塩

C:炭酸塩

各試験片について下記の特性(平板部耐食性、上塗り塗装密着性、耐指紋性および導電性)を下記の試験方法に従って評価した。また中間層、有機樹脂層の存在はGDS測定を行い、元素分析プロフィールから判断した。

<平板部耐食性>

試験片を70mm×150mmの大きさに剪断後、端面部をシールし、塩水噴

霧試験 (JIS Z-2371) を行い、各試験片表面の面積の5%に白錆が発生するまでに要する時間で評価した。評価は、下記の評価基準に従い、結果を表4~表5に示した。

☆:144時間以上

◎:120時間以上、144時間未満

〇:96時間以上、120時間未満

△:72時閒以上、96時間未満

×:72時間未満

<上塗り塗装密着性>

JIS K-5400に準拠して、メラミンーアルキッド系樹脂("オルガセレクト120ホワイト"日本ペイント(株)製)を膜厚20 μ mにバーコート塗装し、135 $\mathbb C$ で15分間焼付け、硬化させた。その後、カッターナイフにより各試験片上の皮膜を貫通して素地鋼に達する1mm x 1mmのカットを100個(10x10個)入れ、その上に粘着テープを貼り、剥がした後の皮膜の付着状態を目視により観察した。評価は、以下の評価基準に従い、結果を表4~表5に示した。

◎:皮膜剥離面積が0%

〇:皮膜剥離面積が0%超、5%以下

△:皮膜剥離面積が5%超、15%以下

×:皮膜剥離面積が15%超、35%以下

××:皮膜剥離面積が35%超

<耐指紋性>

各試験片上の白色ワセリン塗布前後の色調(L値、a値、b値)の変化を分光 式色差計 ("SQ2000" 日本電色 (株) 製)を用いて測定し、 ΔE ($\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$) で評価した。結果を表 $4 \sim$ 表 5 に示した。

◎: ∆ E が 1 以下

○: Δ E が 1 超、 2 以下

Δ: ΔEが2超、3以下

×: Δ E が 3 超

<導電性>

試験片を300mm×200mmの大きさに剪断後、4端子4探針式表面抵抗計("ロレスタAP"三菱化学(株)製)を用いて、下記10座標による位置補正を行なった後の表面抵抗値を平均値で評価した。結果を表4~表5に示した。(50,30)(50,90)(50,150)(50,210)(50,270)(150,30)(150,90)(150,150)(150,210)(150,270)

◎:0.1mΩ未満

O:0.1mΩ以上、0.5mΩ未満

 $\Delta: 0.5 m \Omega$ 以上、 $1.0 m \Omega$ 未満

×:1.0mΩ超

																				_			
	金属塩の 種類	酢酸塩	政	密	図	證	酸	怒	緻	怒	緻	酸塩	で図	で数	ン数	ソ	ン類	酸塩	楹	い関			コン製植
表面処理剤組成	樹脂/金属塩/シリ カ /シランカップリング剤/ 他 (w t %)	•	28/22/4/1/45	•	28/22/4/1/45	`	/22/	/20/2/) 20/	`	•	20	/22/	_	25/25/9/1/40	/25/9/1/	25/25/9/1/40	20/30/5/3/42	20/30/5/3/42	/28/3/1/	22/28/3/1/46	22/28/3/1/46	22/28/3/1/46
	被覆率 (%)	50																					
	真	=	4.	4 µ	0.4 µ m	0.4 µ m		4 4	4 4	4 4	4 4	4 4	4 4	4 4	4 11	-	4 4	4 4	4 11	4 4	4	4 4	0.4 µ m
噩	シランカップ リング 剤	٧	∢	∢	∢	∢	∢	∢	∢	⋖	∢	⋖	∢	∢	∢	∢	∢	∢	∢	∢	∢	∢	∢
蔽	シリカ	Ą	∢	∢	∢	∢	⋖	.≪	∢	∢	<	⋖	∢	⋖	⋖	∢	∢	∢	⋖	∢	∢	⋖	∢
極	倒	လ	A1	A1	Mg	W.	Zn	E E	Sn	Mg	°-	Ba	Zn, Mn	AI. Mg	Mn, Co	Ba, Al	Mg, Co		ප	Mg, Mn,		Mg. Mn	Al, Mg, Mn
	拉語	m	m	m	œ	m	00	m	Ø	00	00	Ø	m	0	<u> </u>	B	m	m	m	m	മ	∢	O
	強	150nm	150nm	150nm	150nm	150nm	150nm	150nm	150nm	150nm	150nm	150nm	150nm	150nm	150nm	150nm	150nm	150nm	150nm	150nm	150nm	150nm	150nm
四 田 中 田	倒	╂		_			_						2,5		<u> </u>		χο̈́	Ŝ		Al. Mg. Mn.	Al. Mg.	A1. Mg. Mn	A Al, Mg, Mn
-	梅 ゆ 羅 茂											_											22
		4	語	達	5	-																	

经	属塩の	ン製塩	笝	ニン数補	被	ex.	433	4700	433	:33	:325	163	S.C	5 52	2 2	23	an a		m	333	333	133	100	12	H
我面処理剤組成	被脂/金属塩/ 金 シリカ/シラカップ リング 種 剤/他 (wt%)	/22/4/1/45	/22/4/1/45	2/4/1/45	/22/4/1/45	/20/3/-/45	/20/3//-/45	/20/3/-/45	/3/-/45	/20/3/-/45	/3/-/45	/20/3/-/45	/20/3/-/45	77/3/145	24/-/6/00/	25/-/6/07/	7.20/3/-/45	/20/3/-/45	/20/3/-/45	/20/3/-/45	/3/-/45	/20/3/-/45	/20/3/-/45	/3/-/45	05/ /0/07/
	被御 (%)	50	20	20	50	50	0 12	0 15	, r.	л С) (C	ייי כ	ט כ	ם כ	ວ (၁ (20	0	O ဗ	7.0	8))	0) C) -
	型	4 11	4 = 1	0. 4 u m	4 4	0 4	2	• -		1 3	1 2		1 :	٥ r	U I	ت ت	2	5	27	₩.	7 7	ָ ער ב	ָ טע	1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	z
華	シランカップ リング 剤	4	< ⊲	(∢	< ∢	: 1	١						1	١	ı	i	ļ	1	l	l	I	1			ì
±8	543	4	(<	(<	(∢	(∢	(<	< <	(<	< <	< <	< <	∢ •	∢ •	∢	∢	∢	∢	. ⋖	(<	<	< <	< ·	⋖ _
柜	倒	3	Ę.,	A1, 2n, 3n	֓֞֞֞֞֝֓֞֞֞֝֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֡֓֓֓֓֓֓֡֓֓֓֡	į	į	5,1	ξ,	Ę,	5,	5,	5,	Zu,	Ľ	Zu'	Zn	Zn	7	1 5	3,2	17	ű,	AI, 2n, 3n	7
	泰	(ו ב	Пr	L (5 C	ם מ	ו מב	ו מי	m·	4 1	n (ပ	۵	Ш	L	G	4	<	<	< <	∢ •	∢ •	⋖	٥
18EE	政	4	150mm	15001	15001	BUOGT	E002	200nm	200nm	200nm	200nm	200nm	200nm	200nm	200nm	200nm	200nm	2000				E 002	200nm	200nm	2000
日	倒	١.	'n,	Al, Zn, Sn	ď,	Ľ,	Zu,	Zn,	Zn,	Zn,	Zn,	Zn,	Z,	Zn	Zn	7	5	<u> </u>	3 .	5	5	<u>u</u> 7	Zn	2	7
35	蒑		∢	⋖	⋖	⋖	∢	4	⋖	4	4	∢	⋖	∀	۷	< ⊲	(<	(<	∢	∢	⋖	⋖	⋖	⋖	•
棒	ıdr		23	24	22	5 6	¥	28 * 2	¥	¥	31	32	33	34		9 0	3 6	700	38	39	40	41	42	43	::
			毿	雷	逐																				

5 # TJ . . 段膜厚厚 上層有機皮膜:強脂。 上層有機皮膜:被脂尺

0.5 µ m 0.5 µ m 類 類 阿

上層有機皮膜:樹脂日上層有機皮膜:樹脂| *2::

A 0.3 µm 50 22/28/0/2/48 A 0.3 µm 50 28/22/5/1/44 B 0.3 µm 50 22/28/3/0/47 C 0.3 µm 50 22/28/3/0/47 C 0.4 µm 50 30/20/5/1/44 C 0.4 µm 50 40/35/0/0/25 C 0.4 µm 50 40/35/0/0/25 C 0.5 µm 50 40/35/0/0/25 C 0.5 µm 50 40/35/0/0/25 C 0.5 µm 50 28/22/3/0/47 C 2 µm 50 30/20/4/1/45 A 0.4 µm 50 30/20/4/1/45 C 0.4 µm 50 30/20/4/1/45
A 0.3µm 50 28/22/5/1/44 - 0.3µm 50 22/28/3/0/47 - 0.3µm 50 22/28/3/0/47 - 0.4µm 50 30/20/5/1/44 - 0.4µm 50 30/20/5/1/44 - 0.4µm 50 40/35/0/0/25 - 0.4µm 50 40/35/0/0/25 - 0.5µm 50 40/35/0/0/25 - 0.5µm 50 40/35/0/0/25 - 0.5µm 50 40/35/0/0/25 - 0.5µm 50 28/22/3/0/47 - 0.5µm 50 28/22/3/0/47 - 2µm 90 30/20/4/46 A 0.4µm 50 30/20/4/1/45 - 0.4µm 50 30/20/4/1/45 - 0.4µm 50 30/20/4/1/45 - 0.4µm 50 30/20/4/1/45
0.3 µ m 50 28/22/5/1/44 0.3 µ m 50 22/28/3/0/47 0.4 µ m 50 30/20/5/1/44 0.4 µ m 50 30/20/5/1/44 0.4 µ m 50 30/20/5/1/44 0.4 µ m 50 40/35/0/0/25 0.4 µ m 50 40/35/0/0/25 0.5 µ m 90 28/22/3/0/47 2 µ m 90 28/22/3/0/47 0.4 µ m 50 30/20/4/44 0.4 µ m 50 30/20/4/44 0.4 µ m 50 30/20/4/1/45 0.4 µ m 50 30/20/4/1/45 0.4 µ m 50 30/20/4/1/45
B 0.3 µ m 5 0 22/28/3/0/47 C 0.3 µ m 5 0 30/20/5/1/44 C 0.4 µ m 5 0 30/20/5/1/44
B 0.3 µ m 50 30/20/5/1/44 0.3 µ m 50 30/20/5/1/44 0.4 µ m 50 40/35/0/0/25 0.5 µ m 50 40/35/0/0/25 0.5 µ m 50 40/35/0/0/25 0.5 µ m 90 28/22/3/0/47 0.4 µ m 50 30/20/3/1/46 0.4 µ m 50 30/20/-1/44 0.4 µ m 50 30/20/-1/44 0.4 µ m 50 30/20/-1/44
0.3 µm 50 30/20/5/1/44 0.4 µm 50 40/35/0/0/25 0.4 µm 50 40/35/0/0/25 0.4 µm 50 40/35/0/0/25 0.4 µm 50 40/35/0/0/25 0.5 µm 50 40/35/0/0/25 0.5 µm 50 40/35/0/0/25 0.5 µm 50 40/35/0/0/25 0.5 µm 90 28/22/3/0/47 2 µm 90 28/22/3/0/47 0.4 µm 50 30/20/3/1/46 A 0.4 µm 50 30/20/-/-/50 0.4 µm 50 30/20/-/-/50
0.4µm 50 40/35/0/0/25 0.4µm 50 40/35/0/0/25 0.4µm 50 40/35/0/0/25 0.4µm 50 40/35/0/0/25 0.5µm 50 40/35/0/0/25 0.5µm 50 40/35/0/0/25 0.5µm 50 40/35/0/0/25 0.5µm 90 28/22/3/0/47 - 2µm 90 30/20/3/1/46 A 0.4µm 50 30/20/-1/44 - 0.4µm 50 30/20/-1/44
- 0.4 µm 50 40/35/0/0/25 - 0.5 µm 50 40/35/0/0/25 - 0.5 µm 90 40/35/0/0/25 - 0.5 µm 90 28/22/3/0/47 - 2 µm 90 28/22/3/0/47 - 0.4 µm 50 30/20/4/1/45 - 0.4 µm 50 30/20/-/-/50
- 0.5 µm 50 40/35/0/0/25 - 0.5 µm 90 40/35/0/0/25 - 0.5 µm 90 28/22/3/0/47 - 2 µm 90 28/22/3/0/47 - 0.4 µm 50 30/20/4/1/45 - 0.4 µm 50 30/20/-/-/50
- 0.5 µm 50 40/35/0/0/25 - 0.5 µm 90 40/35/0/0/25 - 2 µm 90 28/22/3/0/47 - 0.4 µm 50 30/20/3/1/46 - 0.4 µm 50 30/20/-/-/50
- 0.5 µm 90 40/35/0/0/25 - 0.5 µm 90 28/22/3/0/47 - 2 µm 90 30/20/3/1/46 A 0.4 µm 50 30/20/4/1/45 - 0.4 µm 50 30/20/-/-/50
- 2µm 90 28/22/3/04/7 - 2µm 90 28/22/3/047 - 2µm 90 30/20/4/146 - 0.4µm 50 30/20/-/-/50 - 0.4µm 50 30/20/-/-/50
- 2μm 90 28/22/3/0/47 - 2μm 90 28/22/3/0/47 A 0.4μm 50 30/20/4/1/45 A 0.4μm 50 30/20/4/1/45 - 0.4μm 50 30/20/-/-/50
2 μm 9 0 28/22/3/0/47 - 2 μm 9 0 28/22/3/0/47 A 0.4 μm 5 0 30/20/4/1/45 - 0.4 μm 5 0 30/20/-/-/50 - 0.4 μm 5 0 30/20/-/-/50
- 2μm 90 28/22/3/0/47 - 2μm 90 28/22/3/0/47 - 2μm 90 28/22/3/0/47 - 2μm 90 28/22/3/0/47 A 0.4μm 50 30/20/4/1/45 A 0.4μm 50 30/20/-1/44 - 0.4μm 50 30/20//50
- 2μm 90 28/22/3/0/47 - 2μm 90 28/22/3/0/47 - 2μm 90 28/22/3/0/47 A 0.4μm 50 30/20/3/1/46 A 0.4μm 40 35/20/-/1/44 - 0.4μm 50 30/20/-/-/50 - 0.4μm 50 30/20/-/-/50
- 2μm 9 0 28/22/3/0/47 - 2μm 9 0 28/22/3/0/47 A 2μm 9 0 30/20/3/1/46 A 0.4μm 5 0 30/20/4/1/45 - 0.4μm 5 0 30/20/-1/44 - 0.4μm 5 0 30/20//50
- 2μm 9 0 28/22/3/0/47 A 2μm 9 0 30/20/3/1/46 A 0.4μm 5 0 30/20/4/1/45 - 0.4μm 5 0 30/20/-/-/50 - 0.4μm 5 0 30/20/-/-/50
A 0.4μm 50 30/20/3/1/46 A 0.4μm 50 30/20/4/1/45 A 0.4μm 50 35/20/-/1/44 - 0.4μm 50 30/20/-/-/50 - 0.4μm 50 30/20/-/-/50
A 0.4μm 50 30/20/4/1/45 A 0.4μm 40 35/20/-/1/44 - 0.4μm 50 30/20/-/-/50 - 0.4μm 50 30/20/-/-/50
A 0.4μm 40 35/20/-/1/44 フッ化 - 0.4μm 50 30/20/-/-/50 酢酸 - 0.4μm 50 30/20/-/-/50 財酸
0.4mm 50 30/20/-/-/50 財 0.4mm 50 30/20/-/-/50 財
.4μm 50 30/20/-/-/50 傲

[表3-1]

													1
							;	Zr:フッ化物			Zr:フッ化物		
			令 配 者	車種類		l	1	Co: 成酸塩、	コン類植	ラン製描	Zn:酢酸塩、	1	
	母 医 四 田 如 品 品	女団を子びるが	樹脂/金属塩/シリカ	/シラ ンカップ・リング・地/ 街 (wt%)	/ 00/ 00/ 10-	-/20/10/-/02	70/-/20/10/-		3.9	1/6/-/14	62/	20/-/52/-/55	100 / 100
]	 			100						
						0.5 mm	2	3 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2			1.0 H	0.5 # H	1.0410
	į	被 蓝 点		ジンオップ リング 独		4	<	< 1]	 	1 (ပ	
		翻		٠ <u>٠</u>		٥	(•	∢	١ .	()	m	•	4
		桩		倒			EII, OII, EE	_	Co, 2r	ග	Mn	Zn, Zr	
١,				華								z	
	18		ū	膜 厚			ì	ı	١	1	I	1	1
			Ti.	(祖) 匿	•		1	١	ı	1	 	1	١
		ŧ	-	液 包	买		1	١	1	1	1	1	١
「数3ー27		194	及!	簑			⋖	< <	۲	: ⊲	ς α)	(C
で で で		Ħ	御	中		+	_	~	· C	_	۲ L	<u>ب</u>	-
_		L	•				Ŧ	\$1	<u>有</u>	<u> </u>			

【表4】

例	番号	平板部耐食性	上塗り塗装密着性	耐指紋性	導電性
発例	1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 1 2 1 3 4 5 6 7 8 9 0 1 1 2 1 3 4 5 6 7 8 9 0 1 1 2 3 4 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 3 3 3 3 3		000000000000000000000000000000000000000	©©©©©©©©©©©©©©©©©©©©©©©©©©©©©©©©©©©©©©	

【表5】

【表 5】 例	番号	平板部耐食性	 上塗り塗装密着性	耐指紋性	導電性
発例	3 3 3 3 3 9 0 1 2 3 4 4 4 4 4 4 4 5 5 5 5 5 5 5 5 5 6 6 6 6	☆☆☆☆◎◎◎◎◎		000400040000000000000000000000000000000	00000000000000000000000000000000000000
比較	3	2 × 3 ×	00000	(a) (b) (c) (c) (c) (c) (c) (c) (c) (c) (c) (c	Δ

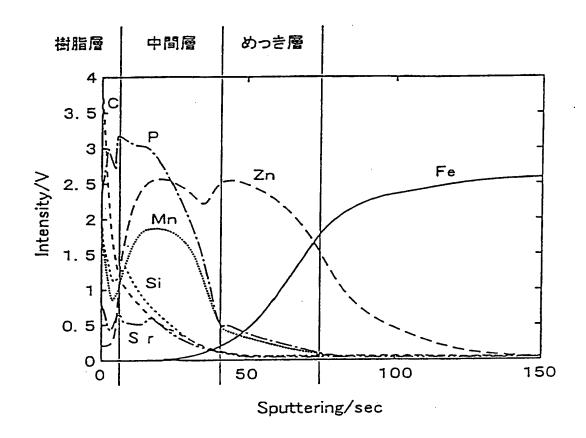
産業上の利用可能性

本発明の表面処理亜鉛系めっき鋼板はクロムを含有しない、いわゆるノンクロメート処理鋼板であり、特に導電性と耐食性が共に優れているので、従来の自動車、家電、建材分野で使用されているクロメート処理鋼板に代替し得るものである。 さらに、クロムを含有しないことから、容器関連、食器関連、屋内用建材に至るまでの広い用途に使用可能である。

請求の範囲

- 1. 亜鉛系めっき層の表面に、クロムを含まない導電性の中間層を有し、該中間層の上に有機樹脂層を有する表面処理亜鉛系めっき鋼板。
- 2. 前記中間層が、Cu、Co、Fe、Mn、Sn、V、Mg、Ba、Al、Ca、Sr、Zr、Nb、Y、Znの各酸塩からなる群から選ばれる少なくとも 1種を含有する請求項1に記載の表面処理亜鉛系めっき鋼板。
- 3. 前記酸塩を構成する酸が、りん酸、酢酸、硝酸およびふっ酸から選ばれる少なくとも1種である請求項2に記載の表面処理亜鉛系めっき鋼板。
- 4. 前記中間層の膜厚が、100nm以上である請求項1に記載の表面処理 亜鉛系めっき鋼板。
- 5. 前記有機樹脂層が、Cu、Co、Fe、Mn、Sn、V、Mg、Ba、Al、Ca、Sr、Zr、Nb、Y、Znからなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含有する請求項1に記載の表面処理亜鉛系めっき鋼板。
- 6. 有機樹脂層の前記中間層に対する被覆率が、10~80%である請求項 1~5に記載の表面処理亜鉛系めっき鋼板。

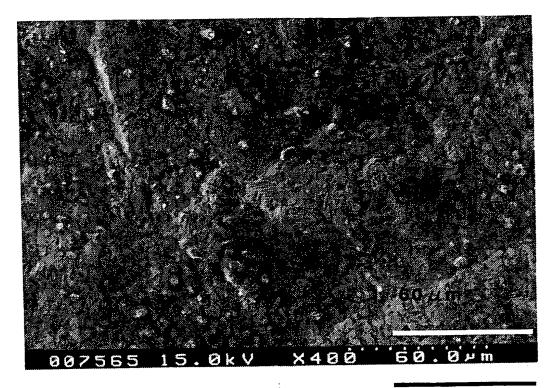
第 1 図



PCT/JP00/06939

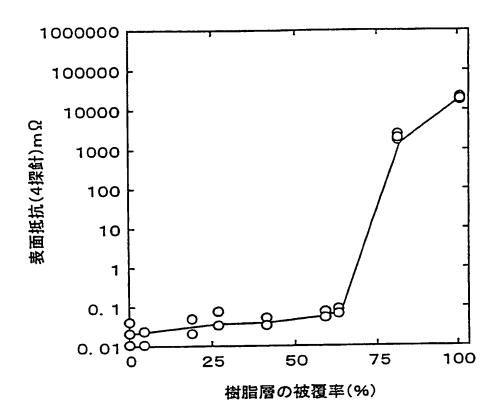
WO 01/26895

第 2 図

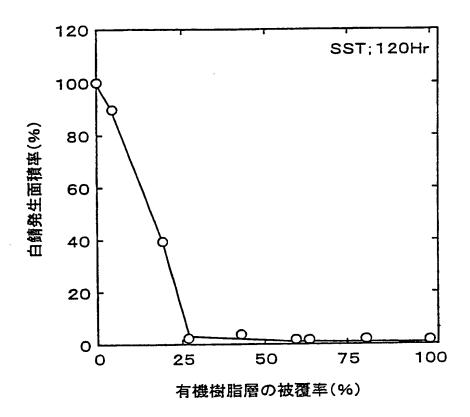


60μm

第 3 図



第 4 図





Internation pplication No.
PCT/JP00/06939

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ B32B15/08										
According to	According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC									
B. FIELDS SEARCHED										
Minimum do Int.	cumentation searched (classification system followed by C1 ⁷ B32B15/08	v classification symbols)								
Jitsı Koka:	Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)									
Electronic da WPI	ata base consulted during the international search (name	of data base and, where practicable, sear	ch terms used)							
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT									
Category*	Citation of document, with indication, where app	ropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.							
A	A JP, 4-72077, A (Kawasaki Steel Corporation), 1-6 06 March, 1992 (06.03.92), Full text (Family: none)									
А	A JP, 7-124521, A (Nippon Steel Corporation), 1-6 16 May, 1995 (16.05.95), Full text (Family: none)									
I	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	emational filing date or							
"A" docum consid "E" earlier date "L" docum cited special "O" docum mean "P" docum than the	al categories of cited documents: nent defining the general state of the art which is not lered to be of particular relevance r document but published on or after the international filing ment which may throw doubts on priority claim(s) or which is to establish the publication date of another citation or other al reason (as specified) ment referring to an oral disclosure, use, exhibition or other s ment published prior to the international filing date but later the priority date claimed e actual completion of the international search	"T" later document published after the interpriority date and not in conflict with to understand the principle or theory undeduced of particular relevance; the considered novel or cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive stee combined with one or more other successionation being obvious to a person document member of the same patent. Date of mailing of the international search.	he application but cited to derlying the invention claimed invention cannot be cred to involve an inventive e claimed invention cannot be the when the document is he documents, such in skilled in the art family							
25	December, 2000 (25.12.00) mailing address of the ISA/	16 January, 2001 (1	6.01.01)							
	panese Patent Office	Telephone No.								

国際出願番号 PCT/JP00/06939

A. 発明の属	する分野の分類(国際特許分類(IPC))		
Int. C	C1 B32B15/08		
B. 調査を行	った分野		
調査を行った最	小限資料(国際特許分類(IPC))		
Int. (C1' B32B15/08		
日本国公	期実用新案公報 1971-2000年		
日本国実	用新案登録公報 1996-2000年 録実用新案公報 1994-2000年		
	した電子データベース(データベースの名称、	調査に使用した用語)	
WPI			
C. 関連する	5と認められる文献		
引用文献の	引用文献名 及び一部の箇所が関連すると	きけ その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
カテゴリー*	別用文献名 及び一部の箇別が関連すると	CIG. CVINAE / JEINIVA	
A	JP, 4-72077, A (川崎製鉄92 (06.03.92), 全文献 (株式会社), 6.3月.19 (ファミリーなし)	1 – 6
A	JP, 7-124521, A (新日本月, 1995 (16, 05, 95),	製鐵株式会社), 16. 5 全文献(ファミリーなし)	1 – 6
C欄の続	きにも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する別	紙を参照。
「A」特に関 もの	のカテゴリー 連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す	の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表 出願と矛声はなものではなく、	された文献であって 発明の原理又は理論
	願日前の出願または特許であるが、国際出願日 公表されたもの	の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、	当該文献のみで発明
「L」優先権	主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行	の新規性又は進歩性がないと考	えられるもの
	くは他の特別な理由を確立するために引用する (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、 上の文献との、当業者にとって	自明である組合せに
「〇」口頭に	よる開示、使用、展示等に言及する文献	よって進歩性がないと考えられ 「&」同一パテントファミリー文献	るもの
P 国際出	I願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
国際調査を完	25.12.00	国際調査報告の発送日 16	.01.01
国際調査機関		特許庁審査官(権限のある職員) 鴨野研一 F	4S 7148
	郵便番号100-8915	120 20 191	
東方	京都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101	内祿 6881